

Short Report

高い飽和磁化を有する Fe-B-C アモルファス合金への Si 添加効果

尾藤輝夫¹，日比野貴郁²，小柴寿人³¹ 秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科² 秋田県立大学大学院システム科学技術研究科機械知能システム学専攻 (現: 株式会社日立産機システム)³ アルプス電気株式会社技術本部材料技術部

Fe-B-C アモルファス合金は、78~80 at% Fe, 12.6~14.3 at% B, 6.4~8.1 at% C の組成領域ではガラス遷移を示すほどの高いガラス形成能を有し、同時に室温で 176~178 A m²/kg の高い質量飽和磁化を示す。しかし、ガラス形成能の目安となる過冷却液体領域の広さやガラス遷移による吸熱量が小さく、これらの更なる向上が期待されていた。そこで本研究では、Si の添加により高い飽和磁化を有する Fe-B-C 合金のガラス形成能の向上を試みた。その結果、Si を 4 at% 添加することで過冷却液体領域が増大し、同時にガラス遷移を示す組成範囲が著しく拡大することを明らかにした。また、合金組成をやや低 Fe 濃度かつ高 B 濃度側に变化させることによりガラス遷移による吸熱反応が明瞭になり、120 μm 程度の厚板が作製できるほどガラス形成能が大幅に向上する。また、これらの厚板が作製できる合金においても、169~170 A m²/kg の高い質量飽和磁化が維持されている。Si の添加によるガラス形成能の向上は、Fe と B, C の中間の原子半径を持つ Si が添加されることで、アモルファス相の原子充填密度が増加したためであると考えられる。

キーワード：アモルファス合金，軟磁性材料，ガラス遷移，飽和磁化

軟磁性材料は、電源部品などのコイルの磁心として使用される。近年の電子機器の小型化・省電力化により、軟磁性材料には高い飽和磁化と低い磁気損失が要求されている。また近年は携帯機器の進歩により、磁性部品には薄型化が要求され、同時に部品の高密度実装に対応した電磁両立性 (electromagnetic compatibility: EMC) が求められている。そのため、薄型化が容易で漏洩磁束が少ないコイル埋め込み型の磁性部品の需要が高まっており、使用する材料も従来の薄板ではなく、複雑な形状の磁心が容易に製造でき、かつ低磁気損失化が容易な、金属磁性粉末が主流になりつつある。

Fe 基アモルファス合金は代表的な低磁気損失材料であるが、飽和磁化が従来の結晶質材料であるケイ素鋼と比較して低いため、省エネルギー化が優先される用途に主に使用されてきた。また製造に超急冷が必要なため、融点以上に加熱した液体金属 (溶

湯) を高速回転している銅ロールに吹き付け、厚さ 20~25 μm 程度の薄帯が主に製造されてきた。溶湯に高速の気体や液体を吹き付けて飛散させ、急冷凝固させるアトマイズ法で Fe 基アモルファス合金粉末の製造は可能である。しかし気体や液体による冷却は、固体との接触による冷却よりも冷却速度が低下するため、アモルファス単相粉末を確実に大量生産するのは容易ではない。そのため、高い飽和磁化、低い磁気損失、そして高いガラス形成能を合わせ持つ Fe 基アモルファス合金の開発が期待されている。

本研究グループは、高い飽和磁化を持つ Fe-B-C アモルファス合金に着目し、熱的性質と飽和磁化の組成依存性を詳細に調べた結果、高い飽和磁化を有し、かつガラス遷移を示すほど高いガラス形成能を両立する組成領域が存在することを発見した (尾藤 & 日比野, 2016)。しかし、ガラス形成能の目安となる過冷却液体領域の広さ ΔT_x ($= T_x - T_g$, ここで T_x

は結晶化温度、 T_g はガラス遷移温度）や、ガラス遷移による吸熱量が小さく、これらの更なる向上が期待されていた。本研究では、Fe 基アモルファス合金の熱的安定性の改善を目的とした元素添加で利用される、Si の添加によるこれらの向上について検討を行った（Hagiwara, Inoue, Takeuchi, & Masumoto, 1981）。

実験方法

原材料に Fe（純度 99.99%）、B（99.5%）、C（99.8%）、Si（99.999%）を使用し、アーク溶解法で約 30 g の母合金を作製した。母合金を石英ノズル中で再溶解し、溶湯を高速回転している銅ロール表面に噴射して急冷し、厚さ約 20 μm 、幅 1~2 mm の合金薄帯試料を作製した。いくつかの合金については、銅ロールの回転数を変化させ、最大 200 μm 程度の試料を作製した。試料の厚さはマイクロメータで測定した。試料の構造を、Cu K_α 線を使用した X 線回折で評価した。結晶化温度などの熱的性質を、示差走査熱分析（DSC）で評価した。室温における飽和磁化を、磁気天秤（最大磁界 0.8 MA/m）で測定した。

結果

最初に、Fe-B-C 三元合金で最も広い ΔT_x を示した $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{14.3}\text{C}_{6.4}$ 合金に着目し（尾藤&日比野, 2016）、Fe:B:C 比を固定して Si を添加し、最適な Si 添加量について検討した。図 1 に、 $(\text{Fe}_{0.793}\text{B}_{0.143}\text{C}_{0.064})_{100-x}\text{Si}_x$ 合金の液相線温度 (T_l)、質量飽和磁化 (σ_s)、キュリー温度 (T_c)、ガラス遷移温度 (T_g)、結晶化温度 (T_x)、過冷却液体領域の広さ (ΔT_x) の Si 濃度依存性を示す。Si の添加にともない、 T_l は最初増加するが、2 at% Si を超えると減少に転じ、4 at% 以上では無添加合金よりも低くなる。一方、 σ_s は Si 濃度の増加にともない単調に減少する。飽和磁化の減少の程度は概ね Fe 濃度の低下と一致しており、Si 濃度 4 at% で σ_s は 3.6% 低下する。 T_c 、 T_g 、 T_x はいずれも単調に増加するが、Si 添加量 5 at% までは T_x の変化が T_g の変化よりも大きく、結果として ΔT_x は 5 at% Si で

最大となる。本研究では、高い σ_s を確保し、かつ合金粉末の製造をできるだけ容易にするため低い T_l が好ましいと考え、Si 無添加合金よりも T_l が低くなる領域で最大の σ_s が得られる、4 at% Si が最適であると判断した。

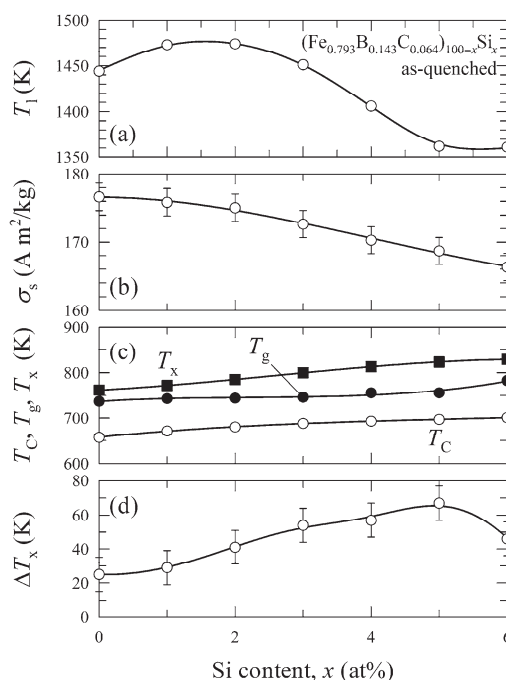


図 1 $(\text{Fe}_{0.793}\text{B}_{0.143}\text{C}_{0.064})_{100-x}\text{Si}_x$ 合金の (a) 液相線温度 (T_l)、(b) 質量飽和磁化 (σ_s)、(c) キュリー温度 (T_c)、ガラス遷移温度 (T_g)、結晶化温度 (T_x)、(d) 過冷却液体領域の広さ ($\Delta T_x = T_x - T_g$) の Si 濃度依存性

上記の結果を踏まえ、Si の添加量を 4 at% に固定し、熱的性質の組成依存性を調査した。図 2 に、Fe-B-C-Si（4 at% Si）合金の結晶化温度 (T_x) と、ガラス遷移の有無の組成依存性を示す。結晶化温度は、Fe 濃度の増加と共に低下する傾向が見られる。ガラス遷移を示す組成 (glass) は図 2 で●で表されたものである。破線で囲んだ 4 組成の Fe:B:C 比は、Fe-B-C 三元でガラス遷移を示した合金と同一である（尾藤&日比野, 2016）。図 2 から明らかな様に、Si を 4 at% 添加することにより、ガラス遷移を示す組成範囲が著しく拡大したことが分かる。

図 3 に、室温における質量飽和磁化 (σ_s) の組成依存性を示す。Fe 濃度の増加とともに σ_s が増加するが、ガラス遷移を示す組成では最大 171 A m²/kg の値

が得られている．これは，Si 無添加合金での値 ($178 \text{ A m}^2/\text{kg}$) に対して約 4%低下しているが，アモルファス合金としては依然として高い値が維持できている．

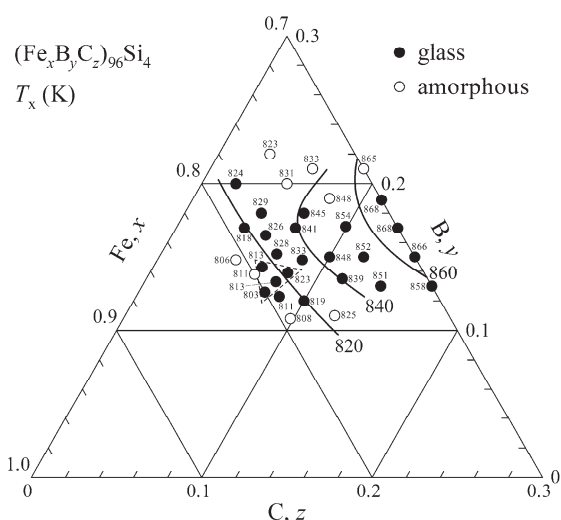


図 2 $(\text{Fe}, \text{B}, \text{C})_{96}\text{Si}_4$ 合金の結晶化温度 (T_x) の組成依存性

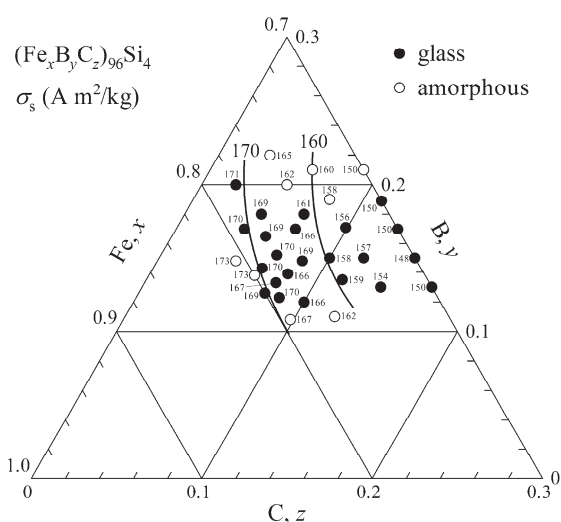


図 3 $(\text{Fe}, \text{B}, \text{C})_{96}\text{Si}_4$ 合金の室温における質量飽和磁化 (σ_s) の組成依存性

図 4 に， $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{14.3}\text{C}_{6.4}$ ， $(\text{Fe}_{0.793}\text{B}_{0.143}\text{C}_{0.064})_{95}\text{Si}_5$ ， $(\text{Fe}_{0.780}\text{B}_{0.152}\text{C}_{0.068})_{96}\text{Si}_4$ ， $(\text{Fe}_{0.767}\text{B}_{0.148}\text{C}_{0.085})_{96}\text{Si}_4$ 合金の DSC 曲線を示す． $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{14.3}\text{C}_{6.4}$ ， $(\text{Fe}_{0.793}\text{B}_{0.143}\text{C}_{0.064})_{95}\text{Si}_5$ 合金においては，過冷却液体領域における吸熱量が小さく不鮮明であるが，Fe 濃度をわずかに低下させた $(\text{Fe}_{0.780}\text{B}_{0.152}\text{C}_{0.068})_{96}\text{Si}_4$ ， $(\text{Fe}_{0.767}\text{B}_{0.148}\text{C}_{0.085})_{96}\text{Si}_4$ 合金においては明瞭な吸熱反応が確認できる．

次に，明瞭なガラス遷移を示した合金のガラス形

成能を評価した．図 5, 6 に， $(\text{Fe}_{0.780}\text{B}_{0.153}\text{C}_{0.068})_{96}\text{Si}_4$ ， $(\text{Fe}_{0.767}\text{B}_{0.148}\text{C}_{0.085})_{96}\text{Si}_4$ 合金の自由面（試料作製時に銅ロールに触れていない方の面で，反対側の面よりも冷却速度が遅い）で測定した X 線回折図形の板厚依存性を示す．両合金とも約 $120 \mu\text{m}$ の厚さのアモルファス単相試料が得られた． $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{14.3}\text{C}_{6.4}$ 合金では最大 $35 \mu\text{m}$ ，ガラス遷移を示さない $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{15.5}\text{C}_{5.2}$ 合金では $25 \mu\text{m}$ 程度までしかアモルファス単相試料が得られないことから（尾藤&日比野, 2016），Si を 4 at% 添加し，合金組成をやや低 Fe 濃度かつ高 B 濃度側に変化させることにより，ガラス形成能が大幅に向上した．また，図 3 からわかるように，厚板が作製できるこれらの合金においても， $169\sim 170 \text{ A m}^2/\text{kg}$ の高い質量飽和磁化を示すことも確認した．

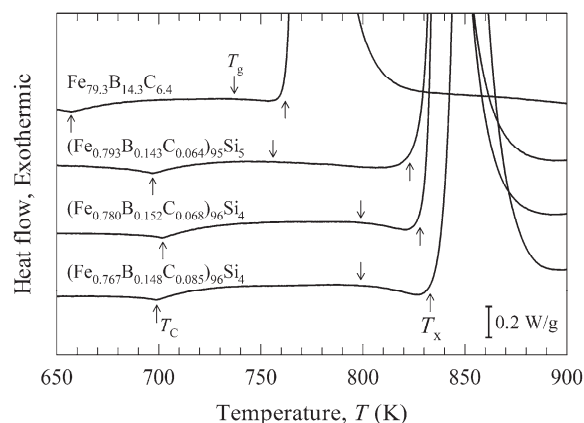


図 4 $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{14.3}\text{C}_{6.4}$ ， $(\text{Fe}_{0.793}\text{B}_{0.143}\text{C}_{0.064})_{95}\text{Si}_5$ ， $(\text{Fe}_{0.780}\text{B}_{0.152}\text{C}_{0.068})_{96}\text{Si}_4$ ， $(\text{Fe}_{0.767}\text{B}_{0.148}\text{C}_{0.085})_{96}\text{Si}_4$ 合金の DSC 曲線

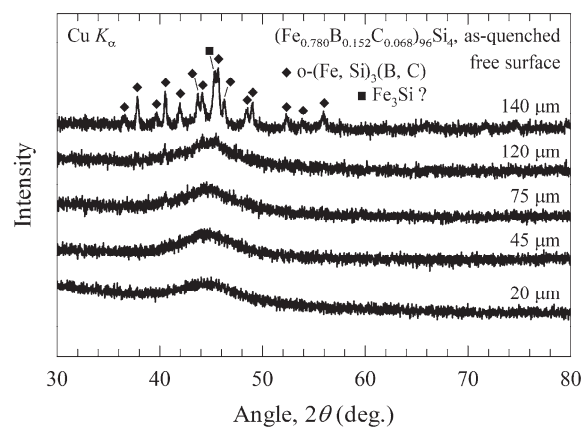


図 5 明瞭なガラス遷移を示す $(\text{Fe}_{0.780}\text{B}_{0.152}\text{C}_{0.068})_{96}\text{Si}_4$ 合金の自由面の X 線回折図形の板厚依存性

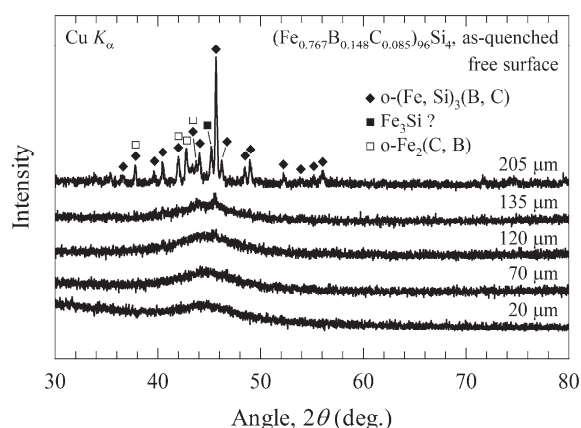


図6 明瞭なガラス遷移を示す $(\text{Fe}_{0.767}\text{B}_{0.148}\text{C}_{0.085})_{96}\text{Si}_4$ 合金の自由面の X 線回折図形の板厚依存性

考察

大きなガラス形成能を示す合金に共通する性質として、(1) 3 成分以上の多元系であること、(2) 主要な構成元素の原子半径が 12% 以上異なる大・中・小の関係にあること、(3) 主要な構成元素間の混合熱が負であること、が経験的に知られている (Takeuchi, & Inoue, 2005). 半径が異なる原子が複数存在することにより、原子をランダムに充填した際の充填密度が著しく高くなるため、原子拡散が困難になる. Fe, Si, B, C の原子半径は、それぞれ 124, 117, 88, 77 pm である (Emsley, 1998). Fe は Si より約 6% 大きく、B, C は Si よりそれぞれ約 25%, 34% 小さい. この様に Fe と B, C の中間の原子半径を持つ Si が添加されることによりアモルファス相中の原子充填密度が増加し、アモルファス相が安定化されたと考えられる.

Fe-B-C-Si 合金では、アモルファス単相化できる試料の厚さは 120 μm 程度が確保されており、一般的なアトマイズ法による粉末の製造には十分であると考えられる. また Si の添加により飽和磁化が低下するが、約 4% の磁化の低下と引き換えに、3 倍以上の厚さの試料を作製できるガラス形成能を確保することができた. それによりアモルファス単相粉末が容易に製造できるようになると予想され、その工業的なメリットは非常に大きいと言える.

結論

高い飽和磁化とガラス遷移を示す Fe-B-C アモルファス合金に 4 at% Si を添加し、合金組成をやや低 Fe 濃度かつ高 B 濃度側に変化させることにより、ガラス形成能を大幅に向上させることができる. それにより、約 170 $\text{A m}^2/\text{kg}$ の高い磁化を維持したまま、約 120 μm の厚板が作製可能になることを確認した. それにより、パワーインダクタなどの電源関連部品のアモルファス合金粉末が容易に製造できることが期待される.

謝辞

本研究は、秋田県立大学平成 28 年度産学連携・共同研究推進事業の支援を受けて、アルプス電気株式会社と共同で行われた. ここに記して、謝意を表する.

文献

- 尾藤輝夫, 日比野貴郁 (2016). 「高い飽和磁化とガラス遷移を有する Fe-B-C アモルファス合金の開発」『秋田県立大学ウェブジャーナル B』3, 152-156.
- Emsley, J. (1998). *The Elements*, 3rd ed. Oxford University Press.
- Hagiwara, M., Inoue, A., Takeuchi, & Masumoto, T. (1981). The Critical Thickness for the Formation of Fe-, Ni- and Co-Based Amorphous Alloys with Metalloids. *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University*, A29, 351-358.
- Takeuchi, A., & Inoue, A. (2005). Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*, 46(12), 2817-2829.

〔 平成 29 年 6 月 30 日受付
平成 29 年 7 月 11 日受理 〕

The Effect of Si Addition in Fe-B-C Amorphous Alloys with High Magnetization

Teruo Bitoh¹, Takanori Hibino², Hisato Koshiba³

¹ *Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University*

² *Course of Machine and Intelligence Systems, Graduate School of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University
(Present: Hitachi Industrial Equipment Systems Co., Ltd.)*

³ *Materials Engineering Department, Engineering Headquarters, Alps Electric Co., Ltd.*

Fe-B-C amorphous alloys with the composition of 78–80 at% Fe, 12.6–14.3 at% B, and 6.4–8.1 at% C show a glass transition (which means the alloys have a large glass-forming ability, GFA), and have high saturation magnetization of 176–178 A m²/kg at room temperature. However, the temperature interval of the supercooled liquid region and the enthalpy change of the glass transition, which are indicators of GFA, are small. In the present study, the improvement of GFA of amorphous Fe–B–C alloys with high magnetization has been studied. It was found that the addition of 4 at% Si is increased the width of the supercooled liquid region and is remarkably extended the compositional range showing the glass transition. It was also found that the distinct endothermic reaction of the glass transition is observed for alloys with the composition adjusting the slightly lower Fe and higher B side. Alloys with a distinct endothermic reaction have an improved GFA, which enables them to produce thick amorphous specimens that are 120 μm thick. It is confirmed that the high mass magnetization of 169–170 A m²/kg is maintained in the alloys that have a large GFA. Since Si has an intermediate atomic radius between Fe and (B, C), the atomic-packing density of the amorphous phase is increased by the addition of Si. Its high atomic packing density would achieve a large GFA.

Keywords: amorphous alloy, soft magnetic material, glass transition, magnetization